



سنتز و مطالعه لایه پروسکایت‌های سه کاتیونه به روش الکتروشیمیایی برای کاربرد سلول خورشیدی مسطح پروسکایت

راضیه تیموری، سجاد مهرورز و محمدرضا کلاهدوز*

گروه الکترونیک، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، شهر تهران، استان تهران

چکیده: دسترسی به روش‌های ارزان و مناسب در مقیاس بزرگ برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح کارآمد بسیار مهم است. امروزه، در فرایند آزمایشگاهی پوشش چرخشی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد، ساخت مقیاس بزرگ لایه‌های پروسکایت ترکیبی با چالش‌هایی مواجه است. در این مقاله، لایه‌های پروسکایت سه کاتیونه همراه با فرمامیدینیوم (FA) با استفاده از رسوب الکتروشیمیایی (ELD) به عنوان یک رویکرد جدید و مقیاس‌پذیر، سنتز شده‌اند، سپس، نتیجه با فرایند پوشش چرخشی مبتنی بر ضدحلال (SCA) مقایسه شد. در مقایسه با پروسکایت SCA، نتایج جریان-ولتاژ افزایش قابل توجهی در ضریب پرشدگی (FF) را نشان می‌دهد که از ۵۳/۹۷٪ به ۶۰،۷۹٪ به دلیل مسیرهای کاهش بازترکیب بدون قربانی کردن ولتاژ مدار باز (Voc) و جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) افزایش یافته است.

واژگان کلیدی: سلول‌های خورشیدی پروسکایت؛ سه کاتیونه؛ ضد حلال مبتنی بر پوشش چرخشی؛ رسوب الکتروشیمیایی

*kolahdouz@ut.ac.ir

رسوب پروسکایت در کاربردهای خورشیدی استفاده می‌شود. با این حال، اکثر سلول‌های خورشیدی پروسکایت با روش‌های آزمایشگاهی (مانند پوشش چرخشی (SCA)) ساخته می‌شوند که برای به حداقل رساندن هزینه‌های مواد و صنعتی طراحی نشده‌اند. با این وجود، پوشش چرخشی (SCA) تنها برای رسوب سطحی بر یک بستر مسطح کوچک، مناسب است، که تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت را محدود می‌کند و توسعه یک روش جایگزین را ضروری می‌سازد.

رسوب الکتروشیمیایی^۲ (ELD) یک فناوری به نسبت ارزان با کاربردهای صنعتی شناخته شده برای پوشش فلزات و آلیاژهای فلزی است که از سطوح در مقیاس بزرگ تا پیشرفته‌ترین صنایع

۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی پروسکایت آلی- معدنی (PVSCs) به دلیل ویژگی‌های متمایز مانند ضرایب جذب بالا 10^4 cm^{-1} × ۱،۵ در ۵۵۰ نانومتر، خواص انتقال عالی، گاف انرژی مستقیم مناسب، طول انتشار الکترون-حفره بزرگ (e-h) (تا ۱ میلی متر) و راندمان تبدیل توان^۱ (PCE) آن‌ها (بالای ۲۵٪) مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱-۳]. عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح به شدت به شرایط رسوب، روش ساخت، نوع پیش‌سازها و خواص فیلم پروسکایت بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای

² Electrodeposition

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۸

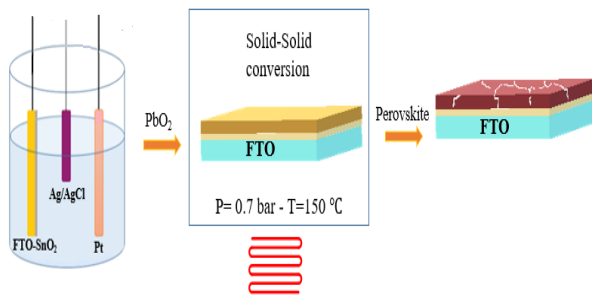
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۹/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۲۰

¹ Power Conversion Efficiency

تمامی مراحل ساخت سلول خورشیدی پروسکایت سه کاتیون بر پایه لایه‌نشانی چرخشی ضدحلال (SCA) در مقالات چاپ شده گروه آورده شده است [۱۱]. رسوب الکتریکی PbO_2 با استفاده از یک تنظیم استاندارد سه الکترود (FTO) به عنوان الکترود کار (WE)، یک صفحه پلاتین به عنوان الکترود شمارنده (CE) و یک الکترود $Ag/AgCl$ به عنوان الکترود مرجع (RE) برای 250 ثانیه انجام شد. محلول الکترولیت ELD حاوی سرب $(C_2H_3O_2)_2$ ، Na ($C_2H_3O_2$) و NaF بود. pH محلول با افزودن محلول 5 مولار CH_3COOH به 5.5 کاهش یافت. برای تهیه لایه پروسکایت سه کاتیون در این مرحله از لایه PbO_2 پوشش داده شده به مدت 250 ثانیه به عنوان پایه استفاده شد. لایه دی اکسید سرب قهوه‌ای روشن (بژ) با کمک پودرهای FAI ، $MABr$ ، CsI با نسبت وزنی $4:1:1$ به Cs $(MA, FA)Pb(I, Br)_3$ تبدیل شد. این فرایند با فشار 0.7 بار در راکتوری حاوی لایه و مواد خام و قرار دادن آن در دمای 150 درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت انجام شد. یک نمایش طرح‌وار از فرایند ELD فیلم‌های پروسکایت $(Cs/FA/MA)Pb(I, Br)_3$ روی یک بستر FTO/SnO_2 در شکل ۱ نشان داده شده است.

تصاویر با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU گرفته شده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی مفید برای مشخصه‌یابی فیلم نازک است که امکان مشاهده مستقیم مواد در ابعاد نانومتری را فراهم می‌کند.



شکل ۱: پروسکایت‌های ساخته شده با روش الکتروشیمی (ELD).

الکترونیکی مانند سلول خورشیدی را شامل می‌شود. به تازگی، اهمیت روش ELD در سنتز سلول خورشیدی پروسکایت هالید آل- معدنی توسط چارلز^۴ و همکارانش [۴] بررسی شده است. متأسفانه، کار کمی در مورد ELD لایه فعال پروسکایت منتشر شده است که فقط بر روی متیل آمونیوم سرب تری یدید^۵ یا برماید ($MAPbI_3$) تمرکز دارد [۵]. رسوب فیلم‌های $MAPbI_3$ از اکسیدهای سرب (PbO_2/PbO) یا لایه های یدید سرب (PbI_2) آغاز شد [۶ و ۷].

تا به حال، سلول‌های پروسکایت با کارایی بالا و پایداری قابل توجه عمدتاً بر اساس مخلوط کاتیون‌ها و آنیون‌ها ساخته شده‌اند. این یک استراتژی امیدوارکننده برای سنتز دستگاه‌های پروسکایت با بازده بالا و پایدار فراهم می‌کند [۸]. در همین حال، کارهای قبلی ما گزارش شده است که آنیون Br را با روش‌های ELD دو مرحله‌ای و سه مرحله‌ای به ساختار پروسکایت افزوده شده‌اند که عملکرد آشکارساز نوری بهبود یافته را نشان می‌دهد [9,10]. از آنجایی که تاکنون سلول‌های خورشیدی بر اساس لایه‌های پروسکایت سه کاتیون دوپ شده با فرمامیدینیوم^۶ (FA) با روش ۲ مرحله‌ای ELD ساخته نشده‌اند، لازم است عملکرد سلول خورشیدی پروسکایت ساخته شده با روش دو مرحله‌ای جدید توسعه یافته و مقایسه شود.

در این مطالعه، با استفاده از ELD یک رویکرد ساخت ساده، سازگار و مقیاس‌پذیر برای ایجاد لایه‌های ترکیبی پروسکایت $(Cs/FA/MA)Pb(I/Br/Cl)_3$ بر روی بستر FTO بدون نیاز به سیستم خلاء بالا (Glovebox) لایه‌نشانی می‌شوند. در مرحله نخست، لایه‌های $Cs(FA/MA)Pb(I/Br)_3$ را به روش ELD رسوب داده و خواص ساختاری و مورفولوژی فیلم‌ها را بررسی می‌شوند. پس از آن، سلول‌های خورشیدی مبتنی بر پروسکایت‌های ELD با معماری SnO_2 / کربن ساخته شده و با سلول‌های SCA و پارامترهای الکتریکی استخراج شده مقایسه می‌شوند.

۲- فرایند ساخت

³ Organic-inorganic halide

⁴ Charls

⁵ Methyl ammonium lead triiodide

۳- نتایج و بحث

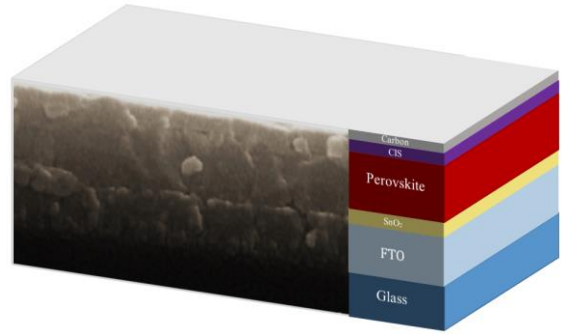
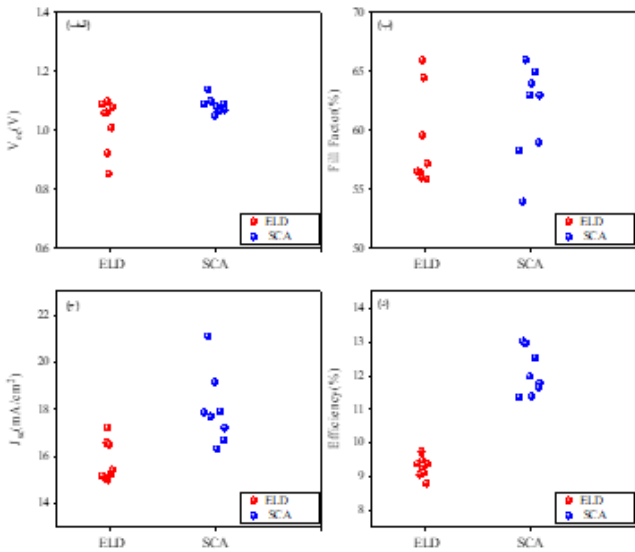
طبق شکل ۳ ب و نمودارهای Nyquist، مقاومت‌های سری اندازه‌گیری شده برای هر دو نوع دستگاه تقریباً مشابه است، Ω

۱-۳ مشخصه‌یابی سلول خورشیدی بر پایه پروسکایت ۸۸/۲۲ برای سلول‌های مبتنی بر SCA و Ω ۸۳/۴۱ برای سلول‌های مبتنی بر ELD). این مقاومت‌ها از مقاومت الکتریکی مرتبط با اتصالات (FTO و طلا) و همچنین با کاهش ارزش الکتریکی در لایه فعال سرچشمه می‌گیرند. حدس زده شده است که FF خوب PSC مبتنی بر ELD نیز می‌تواند به دلیل مقاومت سری پایین باشد. با توجه به قوس کوچک‌تر این PSC ها و این واقعیت که فرکانس پایین نشانه مقاومت بازترکیبی (Rt) شناخته شده است، مقاومت بازترکیب کمتر از سلول‌های مبتنی بر SCA است (حدود Ω ۶۷/۰۵). لازم به ذکر است که J_{sc} در سلول خورشیدی پروسکایت ELD افت کرده است که به دلیل قابلیت برداشت نور کمتر و ریخت‌شناسی سطح ناهموار فیلم‌های ELD است. با توجه به ضخامت بیشتر لایه جاذب ELD، انتظار می‌رود که جفت الکترون-حفره و در نتیجه جریان تحت نور بیشتری داشته باشد. با این حال، جریان کم سلول خورشیدی ELD فرضیه‌ای مبنی بر شکاف باند جذب پایین در دستگاه ELD ایجاد می‌کند. اندازه‌گیری IPCE یک روش مؤثر برای استخراج کارایی جمع‌آوری حامل‌های الکترون/حفره در یک دستگاه است. منحنی‌های IPCE و جریان یکپارچه در شکل ۳ ج و ۳ د برای PSC های مبتنی بر SCA و ELD تحت تابش نور سفید در بایاس ۰ ولت ارائه شده است. فیلم‌های ELD طیف وسیعی از پاسخ نور را از ۳۵۰-۷۵۰ نانومتر نشان می‌دهند. علاوه بر این، شدت IPCE لایه پروسکایت ELD کمتر از فیلم SCA است. می‌توان دریافت که ناسازگاری کمی بین طیف‌های جذبی لایه‌های نازک پروسکایت و IPCE وجود دارد، زیرا طیف جذبی خاصیت داخلی پروسکایت‌ها را نشان می‌دهد و با ویژگی خارجی دستگاه متفاوت است. از سوی دیگر، از توزیع بازدهی در شکل ۴، PSC های مبتنی بر ELD تکرارپذیری PCE بازرتری با میانگین PCE ۰/۹۵ ± ۰/۱ درصد در مقایسه با PSC های مبتنی بر SCA نشان می‌دهند. پارامترهای فتوولتائیک JSC، VOC، FF و PCE برای هشت PSC مبتنی بر ELD و SCA در یک محدوده باریک پراکنده شدند تا اهمیت لایه‌های نازک با کیفیت بالای پروسکایت را در عملکرد فتوولتائیک دستگاه نشان دهند.

برای بررسی عملکرد فتوولتائیک $Pb(I, Br)_3$ (FA, MA) Cs، سلول‌های خورشیدی با استفاده از یک الکتروود رویی کربنی ساخته شدند. همچنین، شکل ۲، نمایش طرح‌وار سطح مقطع PSC ها را بر اساس معماری FTO/SnO₂/CIS/Carbon نشان می‌دهد که در آن سلول خورشیدی پروسکایت توسط ELD سنتز شده است. عملکرد فتوولتائیک PSC های مبتنی بر کربن با ثبت منحنی‌های چگالی-ولتاژ جریان (J-V) تحت تابش یک شبیه‌ساز خورشیدی AM 1.5 استخراج شد. PCE سلول خورشیدی پروسکایت مسطح توسط Jsc، Voc، FF (عوامل مهمی که وابستگی بایاس^۷ جریان نوری را تعیین می‌کنند) تعیین می‌شود. با استفاده از خمیر کربن به جای طلا به عنوان الکتروود بالایی، ELD PSC ها ولتاژ مدار باز خوبی با مقدار ۱,۰۹۵ ولت به دست آوردند، تقریباً مشابه بهترین مقدار به دست آمده برای SCA PSCs (۱,۱۴ ولت)، که در جدول ۱ نشان داده شده است. با این حال، PSC های الکتروود سوب شده ضریب پرشدگی FF بالاتری در حدود ۶/۸۲ درصد نسبت به نمونه‌های تهیه شده توسط SCA نشان می‌دهند. از آنجا که بقیه مراحل پردازش برای دو گروه از دستگاه‌ها یکسان است، ضریب پرشدگی بالایی PSC های مبتنی بر ELD را باید به کیفیت بالای لایه پروسکایت ELD نسبت داد، از جمله پوشش کامل آن، اندازه دانه‌های بزرگ و بالا، یکنواختی و پر کردن منافذ خالی. اگرچه مقدار PCE PSC های مبتنی بر ELD نسبت داده شده کمتر از SCA است، اما بازده قابل قبول و خوبی برای سلول‌های خورشیدی ELD به دست آمده است که برای PSC های مبتنی بر کربن می‌تواند به عنوان یک رکورد جدید برای مقدار PCE محسوب شود [۱۲]. طیف‌سنجی امپدانس الکتریکی (EIS) به عنوان یک ابزار امیدوارکننده می‌تواند برای توصیف فرایند انتقال بار برای دستگاه‌های مبتنی بر SCA و ELD تحت تحریک نوری در ولتاژ بایاس معکوس ۱,۱ ولت استفاده شود.

⁷ Synthesis

⁸ Bias

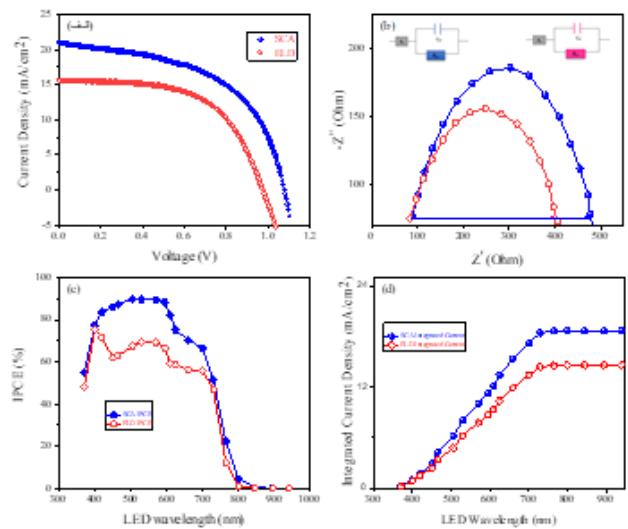


شکل ۲: طرح وارهسلول خورشیدی لایه نازک پروسکایت مسطح ساخته شده، تصاویر SEM مقطعی دستگاه کربن/3Pb(I,Br)/Cs (MA, FA) پروسکایت/FTO/SnO₂ که در آن پروسکایت با فرایند ELD رشد می‌کند.

شکل ۴: توزیع (الف) بازدهی، (ب) FF، (ج) J_{sc} و (د) V_{oc} های ELD و SCA در شرایط بهینه.

نتیجه گیری

در یک استراتژی جدید، سلول‌های خورشیدی مبتنی بر کربن FTO/SnO₂/Cs_{0.06}(FA_{0.83}, MA_{0.17})Pb(I_{0.83}, Br_{0.17})₃ لایه پروسکایت از طریق یک تکنیک (ELD) آسان و مقرون به صرفه برای مقایسه با رویکرد متداول (SCA) ساخته شدند. مشخصات جریان-ولتاژ (I-V) سلول‌های سه کاتیونه مبتنی بر ELD و SCA اندازه گیری و مقایسه شدند. PCE سلول‌های خورشیدی مسطح Carbon/SnO₂ معماری مبتنی بر ELD در حالت پایدار حدود ۲/۸۶ درصد کمتر از سلول‌های مبتنی بر SCA بود. در مقایسه با نتایج پروژه‌های دیگر این سلول پروسکایت از بازدهی بالاتری برخوردار است. در همین حال، نتایج افزایش قابل توجهی در ضریب پر شدگی^۹ (FF) از ۵۳/۹۷٪ به ۶۰/۷۹٪ با ولتاژ مدار باز تایید شده و قابل قبول (۰۹/۱ V) را نشان داد. FF بهبودیافته سلول‌های مبتنی بر ELD با بلورینگی بالا، مقاومت سری و باز ترکیبی کم و اندازه دانه بزرگ همراه است. بنابراین، این رویکرد رسوب‌گذاری پروسکایت می‌تواند کاندیدای خوبی برای تحقق سلول‌های خورشیدی مسطح پروسکایت ارزان، مقیاس بزرگ و بسیار کارآمد باشد.



شکل ۳: (الف) منحنی‌های J-V، (ب) طیف‌های امپدانس، (ج و د)، IPCE و J_{sc} یکپارچه سلول‌های ELD و SCA با بهترین عملکرد.

جدول ۱: پارامترهای فتوولتائیک PSC های ELD و SCA با بهترین عملکرد.

	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	RS (Ω)	R _f (Ω)
SCA	۱,۱۴	۲۱,۲	۵۳,۹۷	۱۳,۰۲	۸۸,۲۲	۳۸۹,۲
ELD	۱,۰۹۵	۱۵,۶۲	۶۰,۷۹	۱۰,۱۶	۸۳,۴۱	۳۲۲

^۹ Fill Factor

- [7] Li W, Yang J, Jiang Q, Li R, Zhao L. Electrochemical deposition of PbI₂ for perovskite solar cells. *Sol Energy* [Internet]. 2018 Jan;159(1037):300–5. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X1730957X>
- [8] Eperon GE, Stranks SD, Menelaou C, Johnston MB, Herz LM, Snaith HJ. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2014;7(3):982. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee43822h>
- [9] Heydari Z, Abdy H, Madani M, Ghaziani MP, Kolahdouz M, Asl-Soleimani E. A novel approach for preparation of CH₃NH₃PbBr₃ via direct transformation of electrodeposited PbO₂ for photodetector application. *J Mater Sci Mater Electron* [Internet]. 2020 Jan 2;31(1):154–60. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-019-02438-y>
- [10] Heydari Z, Abdy H, Ghaziani MP, Kolahdouz M, Asl-Soleimani E, Masnadi-Shirazi M. Effect of CH₃NH₃I/CH₃NH₃Br precursors on the structural and surface morphology properties of the electrodeposited methylammonium lead-mixed halide perovskite films. *J Solid State Electrochem* [Internet]. 2021 Feb 3;25(2):583–90. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/s10008-020-04830-9>
- [11] Teimouri R, Mehrvarz S, Ebrahimi A, Kolahdouz M, Darab M. Performance of planar perovskite solar cells based on formamidinium cations: Simulation and fabrication. *Int J Energy Res* [Internet]. 2022 Dec 14;46(15):21948–60. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.8720>
- [12] Jung S, Ahn S, Yun JH, Gwak J, Kim D, Yoon K. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Curr Appl Phys* [Internet]. 2010 Jul;10(4):990–6. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173909005847>
- [1] Lee S, Bae S, Kim D, Lee H seok. Historical Analysis of High-Efficiency, Large-Area Solar Cells: Toward Upscaling of Perovskite Solar Cells. *Adv Mater* [Internet]. 2020 Dec 9;32(51):1–25. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202002202>
- [2] Teimouri R, Heydari Z, Ghaziani MP, Madani M, Abdy H, Kolahdouz M, et al. Synthesizing Li doped TiO₂ electron transport layers for highly efficient planar perovskite solar cell. *Superlattices Microstruct* [Internet]. 2020 Sep 9;145(51):106627. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603619321330>
- [3] Teimouri R, Mohammadpour R. Potential application of CuSbS₂ as the hole transport material in perovskite solar cell: A simulation study. *Superlattices Microstruct* [Internet]. 2018;118:116–22. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.079>
- [4] Charles UA, Ibrahim MA, Teridi MAM. Electrodeposition of organic-inorganic trihalide perovskites solar cell. *J Power Sources* [Internet]. 2018 Feb;378(October 2017):717–31. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531731683X>
- [5] Heydari Z, Madani M, Majidian-Taleghani N, Teimouri R, Hamed abdy, Kolahdouz M, et al. A comparative study of mixed halide perovskite thin film preparation by three- and two-step electrodeposition techniques. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2022;123(November 2021):111909. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111909>
- [6] Kosta I, Grande H, Tena-Zaera R. Dimethylformamide-free processing of halide perovskite solar cells from electrodeposited PbI₂ precursor films. *Electrochim Acta* [Internet]. 2017 Aug;246:1193–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617313427>



Synthesis and study of three-cation perovskite layer by electrochemical method for planar perovskite solar cell application

R. Teimouri, S. Mehrvarz, M. Kolahdouz *

Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

Access to cheap and suitable large-scale techniques is crucial for the fabrication of efficient perovskite planar solar cells. Today, the commonly used spin-coating laboratory process for large-scale fabrication of composite perovskite layers faces challenges. In this paper, tri-cationic perovskite layers with formadanium (FA) have been synthesized using electrochemical deposition (ELD) as a novel and scalable approach, then the result was compared with the anti-solvent process based on spin coating (SCA). Compared to conventional SCA perovskite, current-voltage results show a significant increase in fill factor (FF) from 53.97% to 60.79% due to reduced recombination paths without sacrificing open-circuit voltage (VOC) and short-circuit current (JSC).

Keywords: perovskite solar cells; Triple cations; Anti-solvent based spin coating; Electrochemical deposition